

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-124286

(43)Date of publication of application : 26.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

C01B 3/32

C01B 3/38

C01B 3/48

H01M 8/04

(21)Application number : 2000-312082

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.2000

(72)Inventor : KAWASUMI EMI

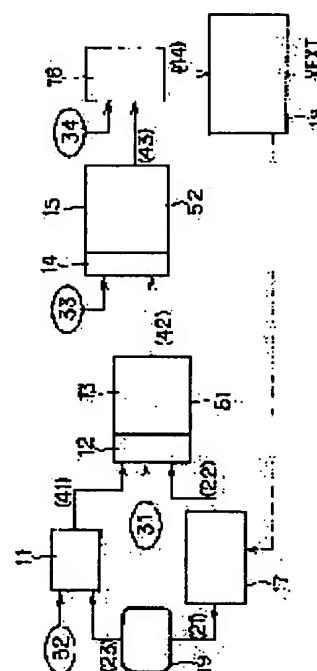
IWASAKI YASUKAZU

## (54) REFORM DEVICE FOR FUEL CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reform device for a fuel cell capable of being efficiently operated by reducing a catalyst in the reform device with a simple structure.

SOLUTION: A hot reducing gas is fed to a reform catalyst 51 provided for a reform part 13 and a CO elimination catalyst 52 provided for a CO elimination part 15 by a starting burner 11. Since this device is so structured as to feed the reducing gas by the starting burner, the need of separately providing a means for feeding the reducing gas is obviated, and the reduction of the catalyst can be carried out while feeding heat required for the reaction at the same time.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3885479

[Date of registration] 01.12.2006

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The reformer of the fuel cell equipped with a catalyst regeneration means to supply the elevated-temperature reducing gas which is the reformer of a fuel cell which has the catalytic-reaction section, and was generated with the original fuel, the combustor for starting which burns in response to supply of air, and said combustor for starting to said catalytic-reaction section, and to return a catalyst.

[Claim 2] The reformer of the fuel cell equipped with at least one of the fuel reforming section, the steam-reforming section, the water gas shift reaction section, and the CO removal sections as said catalytic-reaction section in the reformer of said fuel cell according to claim 1.

[Claim 3] It is the reformer of the fuel cell according to claim 1 or 2 constituted so that it may have the bypass path which bypasses the equipment with which said catalyst regeneration means is located in the lower stream of a river of the catalytic-reaction section in the reformer of said fuel cell according to claim 1 or 2 and the gas after reduction may be introduced into said bypass path at the time of the catalytic reduction by elevated-temperature reducing gas.

[Claim 4] It is the reformer of a fuel cell equipped with the combustor to which said catalyst regeneration means carries out the perfect combustion of the gas from said bypass path in the reformer of said fuel cell according to claim 3.

[Claim 5] In the reformer of a fuel cell given in either of said claim 1 to claims 4 When it is judged that it had the decision means whenever [ catalyst de-activation / which judges whenever / catalyst's of said catalytic-reaction section degradation ], and whenever [ predetermined in whenever / catalyst's degradation / degradation ] was become with the decision means of whenever [ said catalyst de-activation ] Said catalyst regeneration means is the reformer of the fuel cell constituted so that said elevated-temperature reducing gas may be supplied to a catalyst until whenever [ said catalyst de-activation ] is judged to have recovered to predetermined extent.

[Claim 6] In the reformer of a fuel cell given in either of said claim 1 to claims 4 When it is judged that it had the decision means whenever [ catalyst de-activation / which judges whenever / catalyst's of said catalytic-reaction section degradation ], and whenever [ predetermined in whenever / catalyst's degradation / degradation ] was become with the decision means of whenever [ said catalyst de-activation ] Said catalyst regeneration means is the reformer of the fuel cell constituted so that said elevated-temperature reducing gas may be supplied to a catalyst between the playback time amount on which it decided according to whenever [ said catalyst de-activation ].

[Claim 7] It is the reformer of the fuel cell constituted so that the playback time amount of the catalyst according to whenever [ catalyst de-activation / which judged said catalyst regeneration means with the decision means whenever / said catalyst de-activation / in the reformer of said fuel cell according to claim 5 or 6 at the time of a halt of a reformer ] may be memorized and the elevated-temperature reducing gas between said memorized playback time amount may be supplied to a catalyst at the time of starting of a reformer since then.

[Claim 8] Said catalyst regeneration means is the reformer of the fuel cell constituted so that the elevated-temperature reducing gas between predetermined time amount may be supplied to this catalyst

at the time of starting of a reformer when the catalyst of said catalytic-reaction section oxidizes to intactness, first use, or the degree of pole for a long period of time in the reformer of a fuel cell given in either of said claim 1 to claims 4.

[Claim 9] It is the reformer of the fuel cell constituted so that it may have the detection means of temperature [ in / whenever / said catalyst de-activation / on the reformer of a fuel cell given in either of said claim 5 to claims 7, and / in a decision means / a catalytic-reaction section outlet ], a gas presentation, and any one or more kinds of amounts of detection of a quantity of gas flow and whenever [ catalyst de-activation ] may be judged based on this amount of detection.

[Claim 10] It is the reformer of the fuel cell constituted so that a decision means may have the detection means of temperature, a gas presentation, and any one or more kinds of amounts of detection of a quantity of gas flow in a catalytic-reaction section entrance side and an outlet side in the reformer of a fuel cell according to claim 7 whenever [ said catalyst de-activation ] from said claim 5 and whenever [ catalyst de-activation ] may be judged by the ratio of the amount of detection of a catalyst entrance side and an outlet side.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to amelioration of the reformer for supplying the reformed gas which uses hydrogen as a principal component to a fuel cell.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** As a Prior art about the reformer of a fuel cell, it considers as the configuration which avoids oxidation of CO removal catalyst by filling up CO removal section with hydrogen at the time of the shutdown of a fuel cell and a reformer, and the thing it was made to return CO removal catalyst which oxidized by the open air using hydrogen gas is known at the time of a reboot (refer to JP,10-64571,A).

**[0003]** However, in such a reformer, it is filled up with hydrogen in a reactor at the time of shutdown, and since it had become the configuration of avoiding oxidation of the catalyst under halt, the object for operation will have to establish the device for restoration supply of hydrogen independently, and equipment will complicate it so much. Moreover, in case the reduction reaction of a catalyst is performed using filled hydrogen gas at the time of starting, the equipment for supplying heat required for a reaction from the exterior is also needed. Furthermore, there was also a problem that it was unreproducible until it suspends operation even if a catalyst oxidizes and whenever [ degradation ] increases during operation, in order to return at the time of a reboot.

**[0004]** This invention was made paying attention to these troubles, generates hot reducing gas, and is made to flow in a reformer, and it aims at offering the reformer of a fuel cell which returns the catalyst of a reformer with a brief configuration and enabled it to work a reformer efficiently by supplying reducing gas and heat required for a reduction reaction to coincidence.

**[0005]**

**[Means for Solving the Problem]** The 1st invention establishes a original fuel, the combustor for starting which supplies air, and a catalyst regeneration means to supply the elevated-temperature reducing gas generated with said combustor for starting to said catalytic-reaction section, and to return a catalyst, in the reformer of a fuel cell which has the catalytic-reaction section.

**[0006]** The 2nd invention shall be equipped with at least one of the fuel reforming section, the steam-reforming section, the water gas shift reaction section, and the CO removal sections as said catalytic-reaction section in said 1st invention.

**[0007]** In said 1st or 2nd invention, the 3rd invention should be equipped with the bypass path which bypasses the equipment located in the lower stream of a river of the catalytic-reaction section in said catalyst regeneration means, and at the time of the catalytic reduction by elevated-temperature reducing gas, it should constitute it so that the gas after reduction might be introduced into said bypass path.

**[0008]** The 4th invention shall be equipped with the combustor to which the perfect combustion of the gas from said bypass path is carried out for said catalyst regeneration means in said 3rd invention.

**[0009]** The 5th invention is equipped with a decision means in said 1st [ the ] - the 4th invention whenever [ catalyst de-activation / which judges whenever / catalyst's of said catalytic-reaction section

degradation ]. When it was judged that whenever [ predetermined in whenever / catalyst's degradation / degradation ] was become with the decision means of whenever [ said catalyst de-activation ], said catalyst regeneration means should be constituted so that said elevated-temperature reducing gas might be supplied to a catalyst, until whenever [ said catalyst de-activation ] was judged to have recovered to predetermined extent.

[0010] When it was judged that the 6th invention was equipped with the decision means in said 1st [ the ] - the 4th invention whenever [ catalyst-de-activation / which judges whenever / catalyst's of said catalytic-reaction section degradation ], and became whenever [ predetermined in whenever / catalyst's degradation / degradation ] with the decision means of whenever [ said catalyst de-activation ], said catalyst-regeneration means should be constituted so that said elevated-temperature reducing gas might be supplied to a catalyst between the playback time amount on which it decided according to whenever [ said catalyst de-activation ].

[0011] In said 5th or 6th invention, the 7th invention should memorize whenever [ catalyst de-activation / which judged said catalyst regeneration means with the decision means whenever / said catalyst de-activation / at the time of a halt of a reformer ], and it should constitute it so that elevated-temperature reducing gas might be supplied to a catalyst based on whenever [ said degradation / which was memorized ] at the time of starting of a reformer since then.

[0012] In said 1st [ the ] - the 4th invention, when the catalyst of said catalytic-reaction section oxidized said catalyst regeneration means to intactness, first use, or the degree of pole for a long period of time, the 8th invention should be constituted so that the elevated-temperature reducing gas between predetermined time amount might be supplied to this catalyst at the time of starting of a reformer.

[0013] In said 5th [ the ] - the 7th invention, whenever [ said catalyst de-activation ], the 9th invention shall have the detection means of temperature [ in / for a decision means / a catalytic-reaction section outlet ], a gas presentation, and any one or more kinds of amounts of detection of a quantity of gas flow, and it should constitute it so that whenever [ catalyst de-activation ] might be judged based on this amount of detection.

[0014] In said 5th [ the ] - the 7th invention, whenever [ said catalyst de-activation ], the 10th invention shall have the detection means of temperature, a gas presentation, and any one or more kinds of amounts of detection of a quantity of gas flow for a decision means, and it should constitute it so that whenever [ catalyst de-activation ] might be judged by the ratio of said amount of detection of a catalyst entrance side and an outlet side.

[0015]

[Function and Effect] According to the 1st invention, a catalyst can be returned to the catalyst in a fuel cell reforming machine system by supplying the elevated-temperature reducing gas generated from the combustor for starting, also performing supply of heat required for a reaction to coincidence, without having the device which carries out reducing gas supply separately. For this reason, equipment is not complicated for catalyst regeneration. Moreover, since hydrogen is not held in equipment, it is suitable for the reformer of a fuel cell.

[0016] In this case, as shown as the 2nd invention as said catalytic-reaction section, it is the fuel reforming section, the steam-reforming section, the water gas shift reaction section, CO removal section, etc., and reducing gas can be efficiently supplied to the catalyst which supplied elevated-temperature reducing gas for every required catalytic-reaction section, and deteriorated by considering as the configuration which supplies reducing gas to the catalyst with which it equipped at least any they were, and a catalyst can be reproduced in a short time.

[0017] According to the 3rd invention, since it constituted so that equipments, such as a reactor with which the gas generated at the time of catalyst regeneration is located in the downstream, might be bypassed, playback of a catalyst can prevent that a bad influence attains to a down-stream reactor etc.

[0018] Since according to the 4th invention the perfect combustion of the gas by which a catalyst re-after the birth was bypassed in said 3rd invention can be carried out and it can emit into atmospheric air, a fuel cell thru/or the exhaust gas from a reformer can be defecated more.

[0019] Since according to the 5th invention catalytic reduction by supply of elevated-temperature

reducing gas is performed when it is judged that the catalyst deteriorated at the time of equipment operation, a catalyst can always be maintained to a high active state, and the effectiveness of equipment can be raised.

[0020] According to the 6th invention, since it constituted so that it might decide on playback time amount from whenever [ degradation / which was detected ], catalytic reduction can be performed using slight time amount, such as an idling condition, and the effectiveness of the actuation [ itself ] of catalytic reduction can be raised.

[0021] Without according to the 7th invention, detecting whenever [ degradation ] anew at the time of starting, since whenever [ catalyst's degradation ] is memorized at the time of a halt of a fuel cell and it was made to perform catalyst regeneration actuation according to whenever [ this degradation ] at the time of starting since then, reduction actuation of a catalyst can be performed immediately and, thereby, the warm-up time of a fuel cell can be shortened.

[0022] According to the 8th invention, the time amount to which indispensable reduction actuation is immediately performed to starting and coincidence when using the time of new use of said catalyst or the catalyst which oxidized to the time of intact or the degree of pole for a long period of time, and starting of a fuel cell is carried out after the catalyst has deteriorated can be suppressed to the minimum.

[0023] As shown as said 9th invention, whenever [ said catalyst de-activation / of the 5th - the 7th invention ], as a decision means, it shall have temperature, a gas presentation, and any one or more kinds of detection means of a quantity of gas flow, and it should constitute so that whenever [ catalyst de-activation ] might be judged based on this amount of detection. Moreover, whenever [ said degradation ], as shown as the 10th invention, the decision means should be constituted so that whenever [ catalyst de-activation ] might be judged by the ratio of the amount of detection of a catalyst entrance side and an outlet side.

[0024]

[Embodiment of the Invention] The operation gestalt of this invention is explained based on a drawing below. Drawing 1 is the block diagram showing the 1st operation gestalt of this invention. The original fuel vapor 22 evaporated in the evaporator 17 and evaporator 17 which make the original fuel 21 which is supplied from a fuel tank 19, and which uses a methanol as a principal component, for example evaporate with this operation gestalt, The reformed gas 42 generated in the reforming section 13 which reforms the mixed gas of the mixer 12 which mixes air 31, and a mixer 12, and the reforming section 13 is equipped with CO removal section 15 reduced and removed to the concentration to which the fuel cell section 16 permits CO in the gas of the mixer 14 which mixes air 33, and a mixer 14. In this case, said reforming section 13 is equipped with a reforming catalyst 51, said CO removal section 15 is equipped with CO removal catalyst 52, and each is equivalent to the catalytic-reaction section in this reformer.

[0025] the hydrogen generated in said CO removal section 15 by the lower stream of a river of said CO removal section 15 -- the fuel cell section 16 which rich reformed gas 43 and the air 34 separately supplied from air supply equipment are made to react, and is generated is installed, and a generation of electrical energy is performed. Furthermore, a combustor 18 is installed in the lower stream of a river of the fuel cell section 16, and since the perfect combustion of the exhaust gas 44 discharged from said fuel cell section 16 is carried out, it discharges into atmospheric air. The combustor 11 for starting which burns the original fuel 23 supplied from a fuel tank 19 is connected to the entrance side of the reforming section 12, and combustion gas 41 is generated by this combustor 11 for starting. Air 32 is introduced while the original fuel 23 is supplied to the combustor 11 for starting for combustion. Moreover, in the combustor 11 for starting, ignition equipments (not shown), such as a glow plug which lights said Hara fuel 23, are inserted. In the evaporator 17, the original fuel 21 is evaporated using the heat in a combustor 18. In addition, although not illustrated, it has the fuel system and air network which adjust a original fuel and air to place constant pressure by the fuel pump or the compressor, respectively, and supply them.

[0026] Next, it explains, referring to drawing 2 which showed the outline about the activation procedure of said reformer. In addition, the following explanation or the sign S in drawing expresses the step of the processing performed by interruption processing, when the conditions defined periodically or

beforehand according to the control system (not shown) which consists of a microcomputer etc. are satisfied. First, the combustor 11 for starting is lit by supplying the original fuel 23 and air 32 from a fuel tank 19, and combustion gas 41 is generated by operating the combustor 11 for starting (S201). At this time, the temperature and a presentation of combustion gas 41 change with the amounts and mixing ratios of the Hara fuel 23 and air 32. While combustion gas 41 is the reducing gas containing CO and hydrogen, temperature rises by the combustion reaction in the combustor 11 for starting. For this reason, while reducing gas 41 has a reduction operation, it also holds heat required for a reduction reaction. By this, this reducing gas 41 is supplied to the reforming section 13 through a mixer 12 (S202), and reduction of the reforming catalyst 51 grasped in the reforming section 13 and CO removal section 15 and CO removal catalyst 52 is performed (S203). With the heat which reducing gas 41 holds at this time, the temperature up also of the combustor 18 is carried out at the same time it also performs warming up of the reforming section 13 and CO removal section 15.

[0027] On the other hand, using the heat generated with a combustor 18, in an evaporator 17, the original fuel 21 supplied from a fuel tank 19 is evaporated, and original fuel vapor 22 is generated. the place where the outlet temperature of an evaporator 17 turned into predetermined temperature -- (S204) and a mixer 12 -- minding -- the reforming section 13 -- original fuel vapor 22 -- supplying -- a mixer 12 -- minding -- the reforming section 13 -- air 31 -- and air 33 is supplied to CO removal section 15 through a mixer 14 (S205). By suspending the original fuel 23 to the combustor 11 for starting, and supply of air 32 to coincidence, supply of fuel gas 41 is suspended (S206), and only the original fuel 22 and air 31 from an evaporator 17 are switched to CO removal machine 15 (what is actually supplied is a mixer 14) in the reforming section 13 (what is actually supplied is a mixer 12) at reformed gas 42 and air 33. By the above, it judges that starting of a reformer was completed and shifts to steady operation (S207). Since time amount is required for the outlet temperature of an evaporator 17 to turn into predetermined temperature after starting starting, catalytic activity can be recovered by the completion of starting by returning a reforming catalyst 51 and CO removal catalyst 52 with the reducing gas 41 supplied from the combustor 11 for starting between them.

[0028] Next, the control which judges degradation of a catalyst and performs catalyst regeneration during operation of a fuel cell thru/or a reformer is explained using drawing 3. When a reforming catalyst 51 or CO removal catalyst 52 deteriorates and the outlet temperature of the reforming section 13 and CO removal section 15 exceeds laying temperature, this judges with catalyst de-activation and starts regeneration. When it judges with catalyst de-activation, a reforming catalyst 51 and CO removal catalyst 52 are made to return and reactivate by making a reforming reaction and CO removal reaction suspend first, stopping the current ejection from the fuel cell section 16 (S301, S302), operating \*\*\*\*\* 11 for starting like the time of starting, and supplying reducing gas 41 to a reforming catalyst 51 and CO removal catalyst 52 (S303-S305). This reproduces again a reforming catalyst 51 and CO removal catalyst 52 with activity almost equivalent to the beginning. Since catalyst outlet temperature will fall if a catalyst is reproduced, supply of the reducing gas 41 from the combustor 11 for starting is suspended in the place judged from this temperature fall to be degradation recovery, it usually operates, and a reforming reaction is made to start (S306, S307). Thus, by returning a catalyst, and reproducing and using it repeatedly, a long time can be covered, the high activated state of a catalyst can be maintained, and reforming reaction and CO removal reaction actuation can be performed efficiently. In addition, when CO concentration in reducing gas is low, it may be made for current ejection to be interrupted in the fuel cell section 13 temporarily, and for it to be made to reproduce a catalyst here, when a catalyst becomes whenever [ predetermined degradation ], but to perform catalyst regeneration and fuel cell operation-like in parallel.

[0029] Next, in case such a reforming reaction, CO removal reaction, and playback are repeated and are performed, other desirable means or control modes are explained. First, although what detects the outlet temperature of a catalyst and judges degradation was prepared with said operation gestalt as a means to detect whenever [ catalyst's established in equipment degradation ], it is also possible to apply a decision means for whenever [ degradation ] whenever [ detectable degradation ] more directly in addition to this. If the case where a methanol is used as a original fuel is specifically explained to an example, a means to



detect temperature, CO concentration, methanol concentration, hydrogen concentration, CO<sub>2</sub> concentration, H<sub>2</sub>O concentration, and any one or more kinds of amounts of a quantity of gas flow will be formed in the outlet of the reforming section 13 and CO removal section 15 in this case. Furthermore, the thing which computes the ratio in a catalyst entrance side and an outlet side, and determines whenever [ catalyst de-activation ] from this result about these amounts, then the degradation judging with a more high precision are possible.

[0030] Moreover, whenever [ activity degradation / which will need to perform said reclaiming process since catalytic activity fell as the judgment technique of a playback stage as whenever / setting degradation / which serves as criteria of a judgment whenever / degradation / at the time of reforming reaction actuation of long duration ] is appointed experimentally beforehand. You may make it determine a playback stage based on proportionality prediction of a period until whenever [ actual degradation ] becomes whenever [ setting degradation ] based on the comparison of whenever [ degradation / which was actually detected ], and whenever [ said setting degradation ]. Whenever [ said setting degradation ] can also be appointed by measuring CO concentration of a catalyst outlet. At this time, since CO serves as poisoning matter of an electrode catalyst in the fuel cell section 16, it is necessary to stop it as low as possible. Moreover, whenever [ said setting degradation ] can also be appointed by guessing whether reforming of what % of the rate of reforming at the time of reforming reaction actuation, i.e., a methanol, was carried out to hydrogen gas. Said rate of reforming is detectable also by measuring any one of the hydrogen concentration in a catalyst outlet, CO<sub>2</sub> concentration, methanol concentration, H<sub>2</sub>O concentration, and the quantities of gas flow. That is, it can ask for the rate of reforming in simple from any one or two amounts or more of the methanol which is known, the amount of supply of water, and the hydrogen concentration measured beforehand, CO<sub>2</sub> concentration, methanol concentration, H<sub>2</sub>O concentration and a quantity of gas flow, and the relation of the rate of reforming. When measuring all gas constituents on the other hand and asking for the rate of reforming, whenever [ setting degradation ] can be set up with more substantial reforming extent.

[0031] Next, it explains using drawing 4 per 2nd operation gestalt of this invention. The same sign is given to the same part as drawing 1, and it is shown. In this operation gestalt, a bypass is formed in the lower stream of a river, and the configuration which makes a combustor 18 bypass the reformed gas 42 and 43 which flows out of the reforming section 13 and CO removal section 15 is taken at the same time it supplies reducing gas 42 to the reactor in a reforming machine system directly on the basis of the equipment of drawing 1, respectively. In addition, according to the existence of the need for a bypass, the passage of gas is changed and controlled using bulbs 61 and 62 and bulbs 63 and 64 to explain in full detail below.

[0032] The activation procedure in this operation gestalt is shown in drawing 5. First, with reducing gas 41, during combustor 11 operation for starting, the gas 42 and 43 generated when reduction processing of a reforming catalyst 51 and the CO removal catalyst 52 was carried out shuts bulbs 61 and 63, and opens bulbs 62 and 64 so that each down-stream reactor may not be affected (S501, S502). Since the reducing gas 42 and 43 which came out of the reactor at the time of starting does not flow into a downstream reactor (fuel cell section 16 to CO removal section 15 or CO removal section 15) by this, it enables it to avoid having a bad influence on these reactions. [ as opposed to the reforming section 13 in this case ] Subsequently, the reducing gas from said combustor 11 for starting is supplied to the reforming section 13 through a mixer 12 (S503), reduction of the reforming catalyst 51 grasped in the reforming section 13 and CO removal section 15 and CO removal catalyst 52 is performed, and the heat which gas holds also performs warming up of the reforming section 13 and CO removal section 15 (S504, S505). Since many heating values can be supplied to an evaporator 17 here in a short time by generation of heat according to a combustion reaction with a combustor 18, the outlet temperature of an evaporator 17 can be raised for a short time. Then, if evaporator outlet temperature rises to a predetermined value, air 33 will be supplied for air 31 to the reforming section 13 through a mixer 14 again at CO removal section 15 through a mixer 12, respectively (S506, S507). Subsequently, bulbs 61 and 63 are made open, bulbs 62 and 64 are made close (S508), the original fuel to the combustor 11 for starting and supply of air are suspended, and it usually switches to operation (S509, S510).

[0033] Next, it explains, referring to drawing 6 per [ about the catalyst regeneration control on condition of the configuration of said 2nd operation gestalt ] other technique. In drawing 6 , processing of S601-S610 is the same as processing of S501-S505 of drawing 5 , and S507-S510 except for S606. By this control, it is made to regenerate S606 until the playback time amount beforehand set up according to whenever [ that degradation ] passes, when catalyst de-activation is detected. That is, whenever [ used as the reference value beforehand set up by experiment etc. to whenever / catalyst de-activation / which was detected / setting degradation ] is measured, and it has decided on the time amount which computes the time amount which catalyst de-activation takes from these ratios, and supplies reducing gas (S611, S612). It is as having mentioned above about the detection technique of whenever [ degradation / at this time ]. In addition, you may make it the reducing gas supply time amount on which it decided turn into said supply time amount by choosing few times of the generated output of the fuel cells at the time of idle operation etc., and supplying intermittently continuously.

[0034] By the way, although said each operation gestalt explained to the example the fuel cell equipment which carried out the original fuel for the methanol, this invention is not limited to these configurations and is as follows. That is, this invention can apply the matter which contains not only a methanol but a hydrocarbon as a original fuel to the general thing used as a original fuel. Moreover, when gaseous fuel is applied as a original fuel, the evaporator 17 is unnecessary and can apply this invention also to such equipment. Moreover, although each operation gestalt is the example of the equipment which equipped the reforming section 13 and CO removal section 15 with the catalyst, respectively, this invention is applicable also to the reformer which has at least one of for example, the steam-reforming section or the water gas shift reaction machines.

[0035] Moreover, in each operation gestalt, although considered as the configuration which supplies reducing gas to both the reforming section 13 and CO removal section 15, it is good also as what has the device independently controlled in each reaction section so that reducing gas may be supplied to at least one of said reforming section, CO removal section, the steam-reforming section, or the water gas shift reaction machines. Or although the control which returns catalysts 51 and 52 was explained using the reducing gas generated in the combustor 11 for starting as an operation gestalt, it is good also as what may use the technique of generating reducing gas in the usual combustor, is equipped not with a combustor but with a means to generate reducing gas separately, and supplies reducing gas from there. Moreover, at the time of starting, whenever [ catalyst de-activation ] may be judged like the catalyst reclaiming process under system operation, the completion of starting may be judged in the place recovered to whenever [ predetermined degradation ], and you may control to usually change to operation. Moreover, at the time of starting and the catalyst regeneration under operation, reducing gas is supplied for every fixed time amount, and it may be made to perform playback actuation of a catalyst. Furthermore, when whenever [ degradation ] is judged and it is judged that it deteriorated, at the time of idling operation, it is good also as control which always supplies reducing gas and is returned.

[0036] Moreover, when a catalyst is intact for a long period of time or oxidizes to the degrees of pole, such as after the first use after exchange, or a periodic maintenance, it may be made to perform reduction actuation between the predetermined time which playback takes immediately after starting immediately. in this case -- for example, the timer which is not illustrated -- the time amount from the shutdown of a fuel cell to starting -- integrating -- long duration -- an intact thing is judged and catalyst exchange is judged with decision means, such as a sensor which reacts at the time of exchange of a catalyst. Moreover, whenever [ fuel cell and catalyst de-activation / at the time of the shutdown of a reformer ] is memorized, and it is good also as a configuration which performs reduction actuation according to whenever [ said degradation / which was memorized ] at the time of a subsequent reboot. Moreover, using the reducing gas generated in the combustor for starting, a catalyst is not returned, but reducing gas is generated in the combustor installed for load-effect correspondence, and you may make it use this for reduction of a catalyst.

[0037] Moreover, only either is good although considered as the configuration which bypasses about the both sides of CO removal section 15 and the fuel cell section 16 with the 2nd operation gestalt ( drawing 4 ). Moreover, the bypassed exhaust gas establishes processing means other than combustor 18, and may

be made to perform purification processing.

---

[Translation done.]



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002124286 A**

**(43) Date of publication of application: 26.04.02**

(51) Int. Cl. H01M 8/06  
C01B 3/32  
C01B 3/38  
C01B 3/48  
H01M 8/04

(21) Application number: 2000312082

(22) Date of filing: 12.10.00

(71) Applicant: **NISSAN MOTOR CO LTD**

(72) Inventor: KAWASUMI EMI  
IWASAKI YASUKAZU

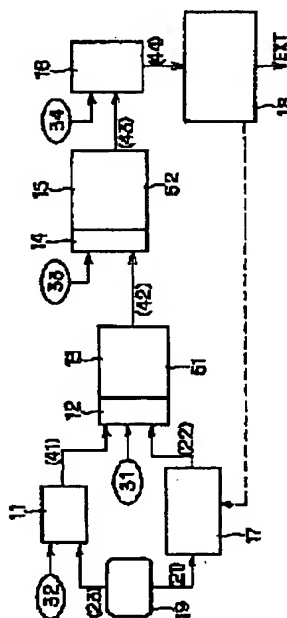
## (54) REFORM DEVICE FOR FUEL CELL

**(57) Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a reform device for a fuel cell capable of being efficiently operated by reducing a catalyst in the reform device with a simple structure.

**SOLUTION:** A hot reducing gas is fed to a reform catalyst 51 provided for a reform part 13 and a CO elimination catalyst 52 provided for a CO elimination part 15 by a starting burner 11. Since this device is so structured as to feed the reducing gas by the starting burner, the need of separately providing a means for feeding the reducing gas is obviated, and the reduction of the catalyst can be carried out while feeding heat required for the reaction at the same time.

**COPYRIGHT: (C)2002,JPO**



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-124286

(P2002-124286A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G 4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/32		C 0 1 B 3/32	A 4 G 1 4 0
	3/38		5 H 0 2 7
	3/48		
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	J

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-312082(P2000-312082)

(22) 出願日 平成12年10月12日 (2000.10.12)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 川澄 えみ

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72) 発明者 岩崎 靖和

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(74) 代理人 100075513

弁理士 後藤 政喜 (外1名)

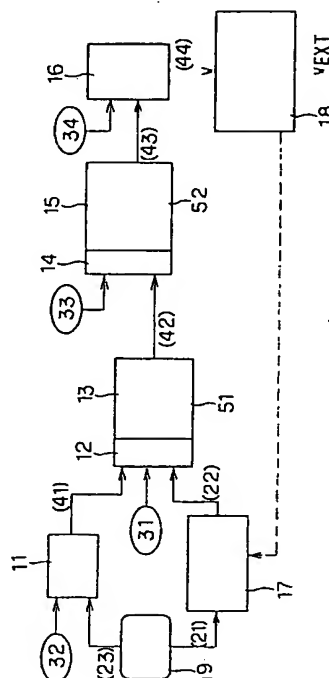
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池の改質装置

(57) 【要約】

【課題】 簡潔な構成で改質装置内の触媒を還元して改質装置を効率よく稼働できるようにした燃料電池の改質装置を提供する。

【解決手段】 改質部13に備える改質触媒51およびCO除去部15に備えるCO除去触媒52に対して起動用燃焼器11により高温の還元ガスを供給する。起動用燃焼器により還元ガスを供給する構成であるので別個に還元ガスを供給する手段を備える必要がなく、反応に必要な熱の供給を同時に行いながら触媒の還元を行うことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】触媒反応部を有する燃料電池の改質装置であって、

原燃料と空気の供給を受けて燃焼を行う起動用燃焼器と、前記起動用燃焼器にて生成した高温還元ガスを前記触媒反応部に供給して触媒を還元する触媒再生手段とを備えた燃料電池の改質装置。

【請求項 2】前記請求項 1 に記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒反応部として、燃料改質部、水蒸気改質部、シフト反応部、CO 除去部の少なくとも 1 つを備える燃料電池の改質装置。

【請求項 3】前記請求項 1 または請求項 2 に記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒再生手段は、触媒反応部の下流に位置する装置を迂回するバイパス通路を備え、高温還元ガスによる触媒還元時には還元後のガスを前記バイパス通路に導入するように構成されている請求項 1 または請求項 2 に記載の燃料電池の改質装置。

【請求項 4】前記請求項 3 に記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒再生手段は、前記バイパス通路からのガスを完全燃焼させる燃焼器を備える燃料電池の改質装置。

【請求項 5】前記請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒反応部の触媒の劣化度を判断する触媒劣化度判断手段を備え、前記触媒劣化度の判断手段により触媒の劣化度が所定の劣化度に達したと判断されたときは、前記触媒再生手段は、前記触媒劣化度が所定程度まで回復したと判断されるまで前記高温還元ガスを触媒に供給するように構成されている燃料電池の改質装置。

【請求項 6】前記請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒反応部の触媒の劣化度を判断する触媒劣化度判断手段を備え、前記触媒劣化度の判断手段により触媒の劣化度が所定の劣化度に達したと判断されたときは、前記触媒再生手段は、前記触媒劣化度に応じて決定した再生時間のあいだ前記高温還元ガスを触媒に供給するように構成されている燃料電池の改質装置。

【請求項 7】前記請求項 5 または請求項 6 に記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒再生手段は、改質装置の停止時に、前記触媒劣化度判断手段により判断した触媒劣化度に応じた触媒の再生時間を記憶し、爾後の改質装置の起動時に前記記憶された再生時間のあいだ高温還元ガスを触媒に供給するように構成されている燃料電池の改質装置。

【請求項 8】前記請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒再生手段は、前記触媒反応部の触媒が長期間未使用、または初使用、または極度に酸化した場合には、改質装置の起動時に所定の時間のあいだ高温還元ガスを該触媒に供給するように構成されている燃料電池の改質装置。

【請求項 9】前記請求項 5 から請求項 7 のいずれかに記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒劣化度判断手段は、触媒反応部出口における温度、ガス組成、ガス流量のいずれか 1 種類以上の検出量の検出手段を有し、該検出量に基づいて触媒劣化度を判断するように構成されている燃料電池の改質装置。

【請求項 10】前記請求項 5 から請求項 7 に記載の燃料電池の改質装置において、前記触媒劣化度判断手段は、触媒反応部入口側と出口側において温度、ガス組成、ガス流量のいずれか 1 種類以上の検出量の検出手段を有し、触媒入口側と出口側の検出量の比により触媒劣化度を判断するように構成されている燃料電池の改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池に水素を主成分とする改質ガスを供給するための改質装置の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術と解決すべき課題】燃料電池の改質装置に関する従来の技術として、燃料電池および改質装置の運転停止時に CO 除去部を水素で充填することで、CO 除去触媒の酸化を回避する構成とし、再起動時、外気により酸化した CO 除去触媒を水素ガスを用いて還元するようにしたものが知られている（特開平 10-64571 号公報参照）。

【0003】ところが、このような改質装置においては、運転停止時に水素を反応器内に充填し、停止中の触媒の酸化を回避するという構成となっていたため、運転用とは別に水素の充填供給用の機構を設けなければならず、それだけ装置が複雑化してしまう。また、起動時、充填した水素ガスを用いて触媒の還元反応を行う際には、反応に必要な熱を外部より供給するための装置も必要となる。さらに、再起動時に還元を行うようになっていたため、運転中に触媒が酸化して劣化度が增大しても、運転を停止するまでは再生を行うことができないという問題もあった。

【0004】本発明はこれらの問題点に着目してなされたもので、高温の還元ガスを生成して改質装置内に流入させ、還元ガスと還元反応に必要な熱を同時に供給することで、簡潔な構成で改質装置の触媒を還元して改質装置を効率よく稼働できるようにした燃料電池の改質装置を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】第 1 の発明は、触媒反応部を有する燃料電池の改質装置において、原燃料と空気を供給する起動用燃焼器と、前記起動用燃焼器にて生成した高温還元ガスを前記触媒反応部に供給して触媒を還元する触媒再生手段とを設ける。

【0006】第 2 の発明は、前記第 1 の発明において、前記触媒反応部として、燃料改質部、水蒸気改質部、シ

フト反応部、CO除去部の少なくとも1つを備えるものとした。

【0007】第3の発明は、前記第1または第2の発明において、前記触媒再生手段を、触媒反応部の下流に位置する装置を迂回するバイパス通路を備え、高温還元ガスによる触媒還元時には還元後のガスを前記バイパス通路に導入するように構成したものとす。

【0008】第4の発明は、前記第3の発明において、前記触媒再生手段を、前記バイパス通路からのガスを完全燃焼させる燃焼器を備えるものとする。

【0009】第5の発明は、前記第1～第4の発明において、前記触媒反応部の触媒の劣化度を判断する触媒劣化度判断手段を備え、前記触媒劣化度の判断手段により触媒の劣化度が所定の劣化度に達したと判断されたときは、前記触媒再生手段は、前記触媒劣化度が所定程度まで回復したと判断されるまで前記高温還元ガスを触媒に供給するように構成したものとす。

【0010】第6の発明は、前記第1～第4の発明において、前記触媒反応部の触媒の劣化度を判断する触媒劣化度判断手段を備え、前記触媒劣化度の判断手段により触媒の劣化度が所定の劣化度に達したと判断されたときは、前記触媒再生手段は、前記触媒劣化度に応じて決定した再生時間のあいだ前記高温還元ガスを触媒に供給するように構成したものとす。

【0011】第7の発明は、前記第5または第6の発明において、前記触媒再生手段を、改質装置の停止時に、前記触媒劣化度判断手段により判断した触媒劣化度を記憶し、爾後の改質装置の起動時に前記記憶された劣化度に基づいて高温還元ガスを触媒に供給するように構成したものとす。

【0012】第8の発明は、前記第1～第4の発明において、前記触媒再生手段を、前記触媒反応部の触媒が長期間未使用、または初使用、または極度に酸化した場合には、改質装置の起動時に所定の時間のあいだ高温還元ガスを該触媒に供給するように構成したものとす。

【0013】第9の発明は、前記第5～第7の発明において、前記触媒劣化度判断手段を、触媒反応部出口における温度、ガス組成、ガス流量のいずれか1種類以上の検出量の検出手段を有し、該検出量に基づいて触媒劣化度を判断するように構成したものとす。

【0014】第10の発明は、前記第5～第7の発明において、前記触媒劣化度判断手段を、温度、ガス組成、ガス流量のいずれか1種類以上の検出量の検出手段を有し、触媒入口側と出口側の前記検出量の比により触媒劣化度を判断するように構成したものとす。

【0015】

【作用・効果】第1の発明によれば、燃料電池改質器システム内の触媒に、起動用燃焼器より生成する高温還元ガスを供給することで、別個に還元ガス供給する機構を備えることなく、かつ反応に必要な熱の供給も同時に行

いながら触媒の還元を行うことができる。このため、触媒再生のために装置を複雑化することがない。また、水素を装置内に保有することがないため燃料電池の改質装置に適している。

【0016】この場合、前記触媒反応部としては、第2の発明として示したように、燃料改質部、水蒸気改質部、シフト反応部、CO除去部などであり、少なくとも何れかに備えた触媒に還元ガスを供給する構成とすることにより、高温還元ガスを必要な触媒反応部毎に供給して、劣化した触媒に効率よく還元ガスを供給し、短時間で触媒の再生を行うことができる。

【0017】第3の発明によれば、触媒再生時に生成されるガスがその下流側に位置する反応器等の装置を迂回するように構成したことから、触媒の再生が下流の反応器等に悪影響が及ぶのを防止することができる。

【0018】第4の発明によれば、前記第3の発明において触媒再生後のバイパスされたガスを完全燃焼させ、大気中に放出することができるため、燃料電池ないし改質装置からの排出ガスをより清浄化することができる。

【0019】第5の発明によれば、装置運転時においても触媒が劣化したと判断された場合には高温還元ガスの供給による触媒還元を行うので、触媒を常に高活性状態に維持して装置の効率を高めることができる。

【0020】第6の発明によれば、検出した劣化度から再生時間を決定するように構成したことから、アイドリング状態等のわずかな時間を利用して触媒還元を行い、触媒還元の操作自体の効率を高めることができる。

【0021】第7の発明によれば、燃料電池の停止時に触媒の劣化度を記憶しておき、爾後の起動時に該劣化度に応じた触媒再生操作を行うようにしたことから、起動時にあらためて劣化度検出を行うことなく、直ちに触媒の還元操作を行うことができ、これにより燃料電池の起動時間を短縮することができる。

【0022】第8の発明によれば、前記触媒の新規使用時または、長期間未使用時、あるいは極度に酸化した触媒を使用するときに必要な不可欠な還元操作を、起動と同時に直ちに行い、触媒が劣化した状態で燃料電池の起動が行われる時間を最小限に抑えることができる。

【0023】前記第9の発明として示したように、前記第5～第7の発明の触媒劣化度判断手段としては、温度、ガス組成、ガス流量のいずれか1種類以上の検出手段を有し、該検出量に基づいて触媒劣化度を判断するように構成したものとすることができる。また前記劣化度判断手段は、第10の発明として示したように、触媒入口側と出口側の検出量の比により触媒劣化度を判断するように構成したものとすることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の第1の実施形態を示すブロック図である。この実施形態では、燃料タンク19

より供給される例えばメタノールを主成分とする原燃料 21 を気化させる蒸発器 17、蒸発器 17 において気化した原燃料蒸気 22 と、空気 31 を混合する混合器 12、混合器 12 の混合ガスを改質する改質部 13、改質部 13 で生成した改質ガス 42 に空気 33 を混合する混合器 14、混合器 14 のガス中の CO を燃料電池部 16 の許容する濃度まで低減・除去する CO 除去部 15 を備える。この場合、前記改質部 13 は改質触媒 51 を、前記 CO 除去部 15 は CO 除去触媒 52 を備え、それぞれがこの改質装置における触媒反応部に相当する。

【0025】前記 CO 除去部 15 の下流には、前記 CO 除去部 15 で生成された水素リッチな改質ガス 43 と、別途空気供給装置から供給される空気 34 とを反応させて発電する燃料電池部 16 が設置され、発電が行われる。さらに燃料電池部 16 の下流には燃焼器 18 を設置し、前記燃料電池部 16 から排出される排ガス 44 を完全燃焼させてから大気中へ排出する。改質部 12 の入口側には、燃料タンク 19 から供給される原燃料 23 を燃焼させる起動用燃焼器 11 が接続されており、この起動用燃焼器 11 により燃焼ガス 41 が生成される。起動用燃焼器 11 には燃焼のために原燃料 23 が供給されるとともに空気 32 が導入される。また、起動用燃焼器 11 の中には前記原燃料 23 に着火をするグロープラグ等の着火装置（図示せず）が挿入されている。蒸発器 17 では、燃焼器 18 における熱を利用して、原燃料 21 を蒸発させている。なお、図示しないが原燃料と空気をそれぞれ燃料ポンプ、またはコンプレッサにより所定圧に調整して供給する燃料系統および空気系統を備えている。

【0026】次に、前記改質装置の起動手順につき、その概略を示した図 2 を参照しながら説明する。なお、以下の説明または図中の符号 S はマイクロコンピュータ等からなる制御系（図示せず）によって周期的にまたは予め定めた条件が成立したときに割り込み処理により実行される処理のステップを表している。まず、起動用燃焼器 11 に、燃料タンク 19 からの原燃料 23 および空気 32 を供給し、着火を行い、起動用燃焼器 11 を運転することにより燃焼ガス 41 を生成する（S201）。このとき原燃料 23 および空気 32 の量および混合比により、燃焼ガス 41 の温度・組成は変化する。燃焼ガス 41 は、CO と水素を含む還元ガスであると同時に、起動用燃焼器 11 内における燃焼反応により温度が上昇する。このため、還元ガス 41 は、還元作用を有すると同時に、還元反応に必要な熱も保有している。これによって、この還元ガス 41 を混合器 12 を介して改質部 13 に供給し（S202）、改質部 13 および CO 除去部 15 に把持した改質触媒 51 および CO 除去触媒 52 の還元を行う（S203）。このとき、還元ガス 41 の保有する熱により、改質部 13 および CO 除去部 15 の暖機も行くと同時に、燃焼器 18 も昇温する。

【0027】一方、燃焼器 18 で発生する熱を利用し

て、蒸発器 17 において、燃料タンク 19 から供給される原燃料 21 を蒸発させ、原燃料蒸気 22 を生成する。蒸発器 17 の出口温度が所定の温度となったところで

（S204）、混合器 12 を介して改質部 13 に原燃料蒸気 22 を供給し、混合器 12 を介して、改質部 13 へ空気 31 を、かつ混合器 14 を介して CO 除去部 15 に空気 33 を供給する（S205）。同時に起動用燃焼器 11 への原燃料 23 および空気 32 の供給を停止することにより燃料ガス 41 の供給を停止し（S206）、改質部 13（実際供給するのは混合器 12）には蒸発器 17 からの原燃料 22 と空気 31 のみ、CO 除去部 15（実際に供給するのは混合器 14）には改質ガス 42 および空気 33 に切り換える。以上により、改質装置の起動を完了したと判断し定常運転に移行する（S207）。起動を開始してから、蒸発器 17 の出口温度が所定の温度になるには時間を要するため、その間に起動用燃焼器 11 から供給される還元ガス 41 により改質触媒 51 および CO 除去触媒 52 を還元することにより、起動完了までに触媒活性を回復させることができる。

【0028】次に、燃料電池ないし改質装置の運転中に触媒の劣化を判断して触媒再生を行う制御について図 3 を用いて説明する。これは、例えば改質触媒 51 あるいは CO 除去触媒 52 が劣化して改質部 13 および CO 除去部 15 の出口温度が設定温度を越えた場合に触媒劣化と判定して再生処理を開始する。触媒劣化と判定すると、まず改質反応および CO 除去反応を一旦停止させて燃料電池部 16 からの電流取り出しを中止し（S301、S302）、起動時と同様に起動用燃焼器 11 を運転し、改質触媒 51 および CO 除去触媒 52 に、還元ガス 41 を供給することにより、改質触媒 51 および CO 除去触媒 52 を還元し、再活性化させる（S303～S305）。これにより、改質触媒 51 および CO 除去触媒 52 は、再び当初とほぼ同等の活性に再生する。触媒が再生すると触媒出口温度が低下するので、この温度低下から劣化回復と判定したところで起動用燃焼器 11 からの還元ガス 41 の供給を停止し、通常運転をし、改質反応を開始させる（S306、S307）。このようにして触媒を還元して再生し、繰り返し使用することにより、長時間にわたり、触媒の高活性化状態を維持し、改質反応および CO 除去反応操作を効率よく行うことができる。なお、ここでは触媒が所定の劣化度となった場合に燃料電池部 13 において電流取り出しを一時中断して触媒の再生を行うようにしているが、還元ガス中の CO 濃度が低い場合には、触媒再生と燃料電池運転とを並行的に行うようにしてもよい。

【0029】次にこのような改質反応、CO 除去反応および再生を繰り返し行う際に好ましい他の手段または制御態様について説明する。まず、装置内に設ける触媒の劣化度を検出する手段として、前記実施形態では触媒の出口温度を検出して劣化を判断するものを設けたが、こ



れ以外に、より直接的に劣化度を検出可能な劣化度判断手段を適用することも可能である。具体的には、たとえばメタノールを原燃料とする場合を例に説明すると、この場合には改質部13およびCO除去部15の出口に温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO<sub>2</sub>濃度、H<sub>2</sub>O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上の量を検出する手段を設ける。さらには、これらの量につき、触媒入口側と出口側での比を算出し、この結果から触媒劣化度を決定するものとすればより精度の高い劣化判定が可能である。

【0030】また再生時期の判定手法としては、劣化度判定の基準となる設定劣化度として長時間の改質反応操作時に触媒活性が低下したため前記再生法を行う必要が生じる活性劣化度を予め実験的に定めておき、実際に検出された劣化度と前記設定劣化度の比較に基づき、実際の劣化度が設定劣化度に達するまでの期間の比例予測に基づいて再生時期を決定するようにしてもよい。前記設定劣化度は触媒出口のCO濃度を測定することによって定めることもできる。この時、COは燃料電池部16において電極触媒の被毒物質となるためできるだけ低く抑える必要がある。また、前記設定劣化度は改質反応操作時における改質率、すなわちメタノールの何%が水素ガスに改質されたかを推測することによって定めることもできる。前記改質率は触媒出口における、水素濃度、CO<sub>2</sub>濃度、メタノール濃度、H<sub>2</sub>O濃度、ガス流量のいずれか一つを測定することでも検知できる。すなわち、既知であるメタノールと水の供給量と、あらかじめ測定しておいた水素濃度、CO<sub>2</sub>濃度、メタノール濃度、H<sub>2</sub>O濃度、ガス流量のいずれか一つまたは二つ以上の量と、改質率の関係から簡易的に改質率を求めることができる。一方すべてのガス成分を測定して改質率を求めるようにした場合には、より実質的な改質程度により設定劣化度を設定することができる。

【0031】次に、本発明の第2の実施形態につき図4を用いて説明する。図1と同一の部分には同一の符号を付して示してある。本実施形態においては、図1の装置を基本として、還元ガス42を、改質器システム内の反応器にそれぞれ直接供給すると同時に、その下流にバイパスを設け、改質部13およびCO除去部15から流出する改質ガス42、43を燃焼器18に迂回させる構成をとる。なお、バルブ61および62、バルブ63および64を用いて、以下に詳述するようにバイパスの必要の有無に応じてガスの流路を切り替え制御する。

【0032】この実施形態における起動手順を図5に示す。まず、還元ガス41により、改質触媒51およびCO除去触媒52を還元処理したときに生成したガス42および43が、それぞれの下流反応器に影響を及ぼさないように、起動用燃焼器11運転中は、バルブ61および63を閉め、バルブ62および64を開く（S501、S502）。これにより、起動時に反応器を出た還

元ガス42、43が下流側反応器（この場合、改質部13に対するCO除去部15またはCO除去部15に対する燃料電池部16）に流入することがないため、これらの反応に悪影響を及ぼすことを回避できるようにしておく。次いで前記起動用燃焼器11からの還元ガスを混合器12を介して改質部13に供給し（S503）、改質部13およびCO除去部15に把持した改質触媒51およびCO除去触媒52の還元を行い、ガスの保有する熱により改質部13およびCO除去部15の暖機も行う

（S504、S505）。ここで、燃焼器18では燃焼反応による発熱により、蒸発器17に短時間で多くの熱量を供給することができるため、蒸発器17の出口温度を短時間で上昇させることができる。その後、蒸発器出口温度が所定の値まで上昇したら、混合器12を介して改質部13へ空気31を、また混合器14を介してCO除去部15に空気33をそれぞれ供給する（S506、S507）。次いでバルブ61および63を開、バルブ62および64を閉とし（S508）、起動用燃焼器11への原燃料および空気の供給を停止して通常運転に切り換える（S509、S510）。

【0033】次に、前記第2の実施形態の構成を前提とした触媒再生制御に関する他の手法につき図6を参照しながら説明する。図6においてS601～S610の処理は、S606を除き図5のS501～S505、S507～S510の処理と同一である。S606では、この制御では触媒劣化を検出したときにその劣化度に応じて予め設定した再生時間が経過するまで再生処理を行うようにしている。すなわち、検出した触媒劣化度に対して予め実験等により設定した基準値となる設定劣化度とを比較し、これらの比率から触媒劣化に要する時間を算出して還元ガスを供給する時間を決定している（S611、S612）。このときの劣化度の検出手法については前述したとおりである。なお、決定した還元ガス供給時間は、連続的ではなく、例えばアイドル運転時等の燃料電池の発電電力の少ない時を選択して、断続的に供給することで前記供給時間となるようにしてもよい。

【0034】ところで前記各実施形態はメタノールを原燃料をした燃料電池装置を例に説明したが、本発明はこれらの構成に限定されるものではなく、たとえば次の通りである。すなわち、本発明は原燃料としてメタノールに限らず、炭化水素を含有する物質を原燃料とするもの一般に適用可能である。また、原燃料として気体燃料を適用した場合には蒸発器17は不要であり、このような装置にも本発明を適用することができる。また、各実施形態は改質部13およびCO除去部15にそれぞれ触媒を備えた装置の例であるが、本発明はたとえば水蒸気改質部あるいはシフト反応器の少なくとも1つを有する改質装置にも適用可能である。

【0035】また、各実施形態においては、改質部13およびCO除去部15の両方に還元ガスを供給する構成

としたが、前記改質部、CO除去部、水蒸気改質部、あるいはシフト反応器の少なくとも1つに還元ガスを供給するよう、各反応部において独立に制御する機構を有するものとしてもよい。あるいは、実施形態としては起動用燃焼器11において生成される還元ガスを用いて、触媒51、52の還元を行う制御について説明したが、通常の燃焼器において還元ガスを生成する手法を用いてもよいし、燃焼器ではなく別途還元ガスを生成する手段を備え、そこから還元ガスを供給するものとしてもよい。また、起動時においても、システム運転中の触媒再生法と同様に、触媒劣化度を判断し、所定の劣化度に回復したところで、起動完了を判断し、通常運転に切り替えるように制御してもよい。また、起動時および運転中の触媒再生時、一定時間ごとに還元ガスを供給して触媒の再生操作を行うようにしてもよい。さらには、劣化度を判断し、劣化したと判断されたら、アイドリング運転時には常に還元ガスを供給して還元する制御としてもよい。

【0036】また、触媒が長期間未使用であったり、交換後の初使用、または定期メンテナンス後等、極度に酸化した場合は、起動直後に直ちに、再生に要する所定時間のあいだ還元操作を行うようにしてもよい。この場合、例えば図示しないタイマー等で燃料電池の運転停止から起動までの時間を積算して長時間未使用であることの判断を行い、触媒の交換時に反応するセンサ等の判断手段により触媒交換を判断する。また、燃料電池および改質装置の運転停止時の触媒劣化度を記憶しておき、その後の再起動時に前記記憶した劣化度に応じて還元操作を行う構成としてもよい。また、起動用燃焼器において生成される還元ガスを用いて、触媒を還元するのではなく、負荷変動対応のために設置した燃焼器において還元ガスを生成し、これを触媒の還元用いるようにしてもよい。

【0037】また、第2の実施形態（図4）では、CO除去部15と燃料電池部16の双方についてバイパスを行う構成としているが、いずれか一方のみでもよい。ま

た、バイパスした排ガスは燃焼器18以外の処理手段を設けて浄化処理を行うようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態の構成を示すブロック図。

【図2】第1の実施形態における制御内容を示す第1の流れ図。

【図3】第1の実施形態における制御内容を示す第2の流れ図。

【図4】本発明の第2の実施形態の構成を示すブロック図。

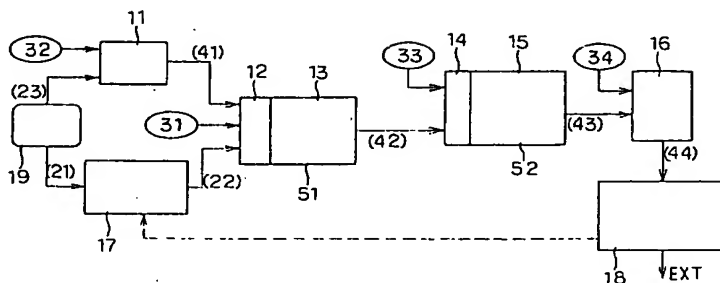
【図5】第2の実施形態における制御内容を示す第1の流れ図。

【図6】第2の実施形態における制御内容を示す第2の流れ図。

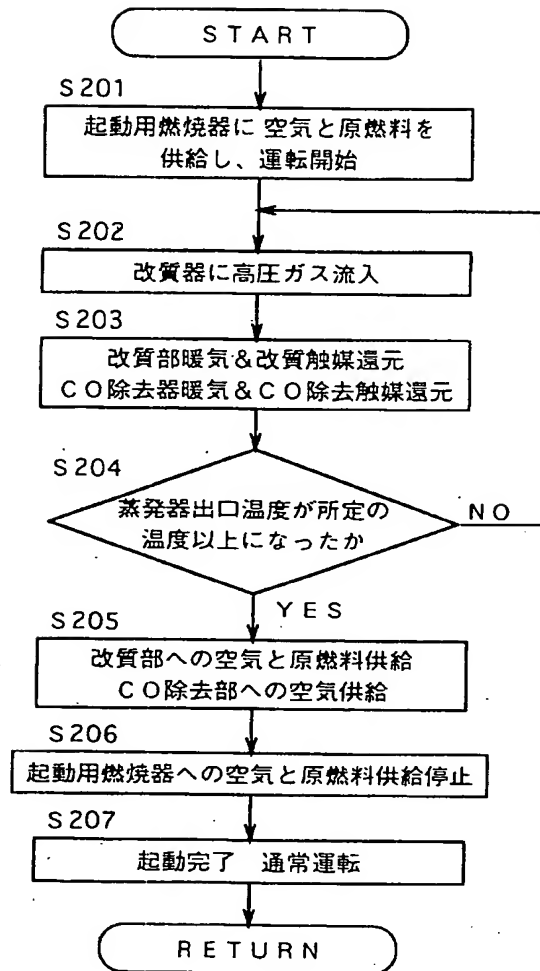
【符号の説明】

- |       |          |
|-------|----------|
| 11    | 起動用燃焼器   |
| 12    | 混合器      |
| 13    | 改質部      |
| 14    | 混合器      |
| 15    | CO除去部    |
| 16    | 燃料電池部    |
| 17    | 蒸発器      |
| 18    | 燃焼器      |
| 19    | 燃料タンク    |
| 20    | ブリミキサ    |
| 21    | 原燃料      |
| 22    | 原燃料蒸気    |
| 23    | 原燃料      |
| 30    | 31～34 空気 |
| 41    | 燃焼ガス     |
| 42～43 | 改質ガス     |
| 44    | 排ガス      |
| 51    | 改質触媒     |
| 52    | CO除去触媒   |

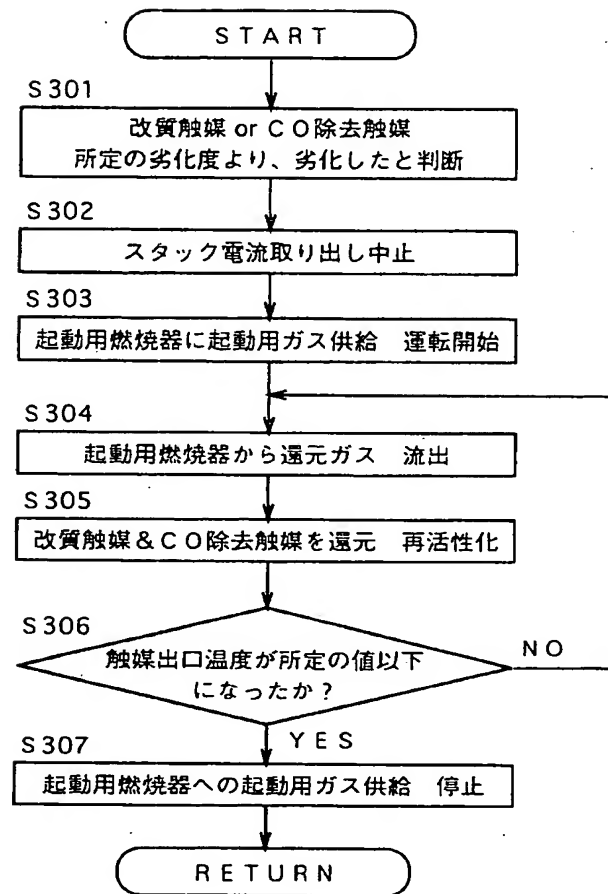
【図1】



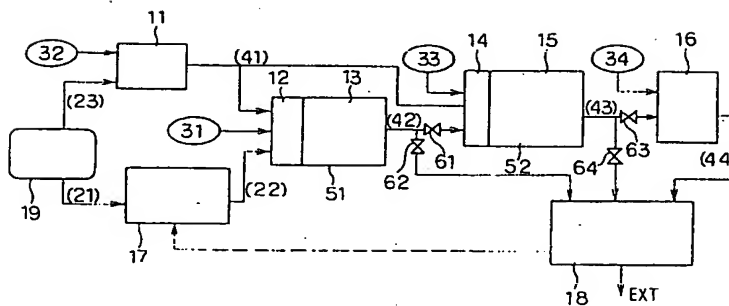
【図2】



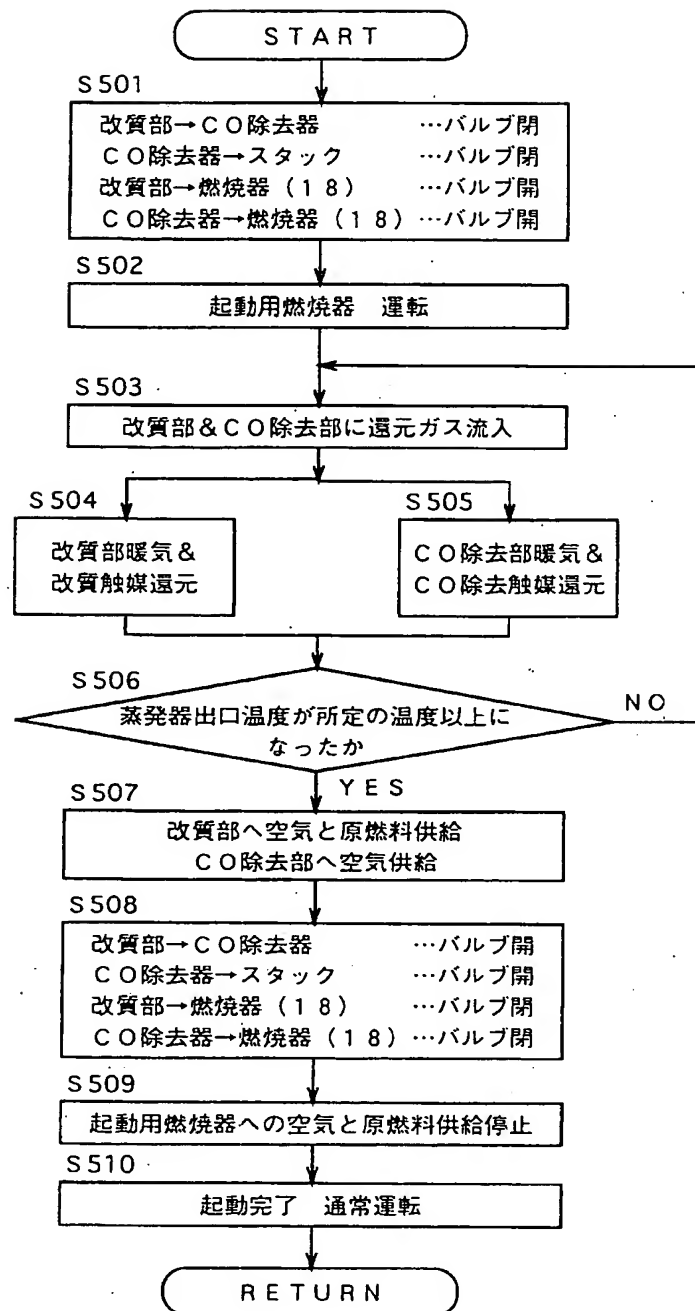
【図3】



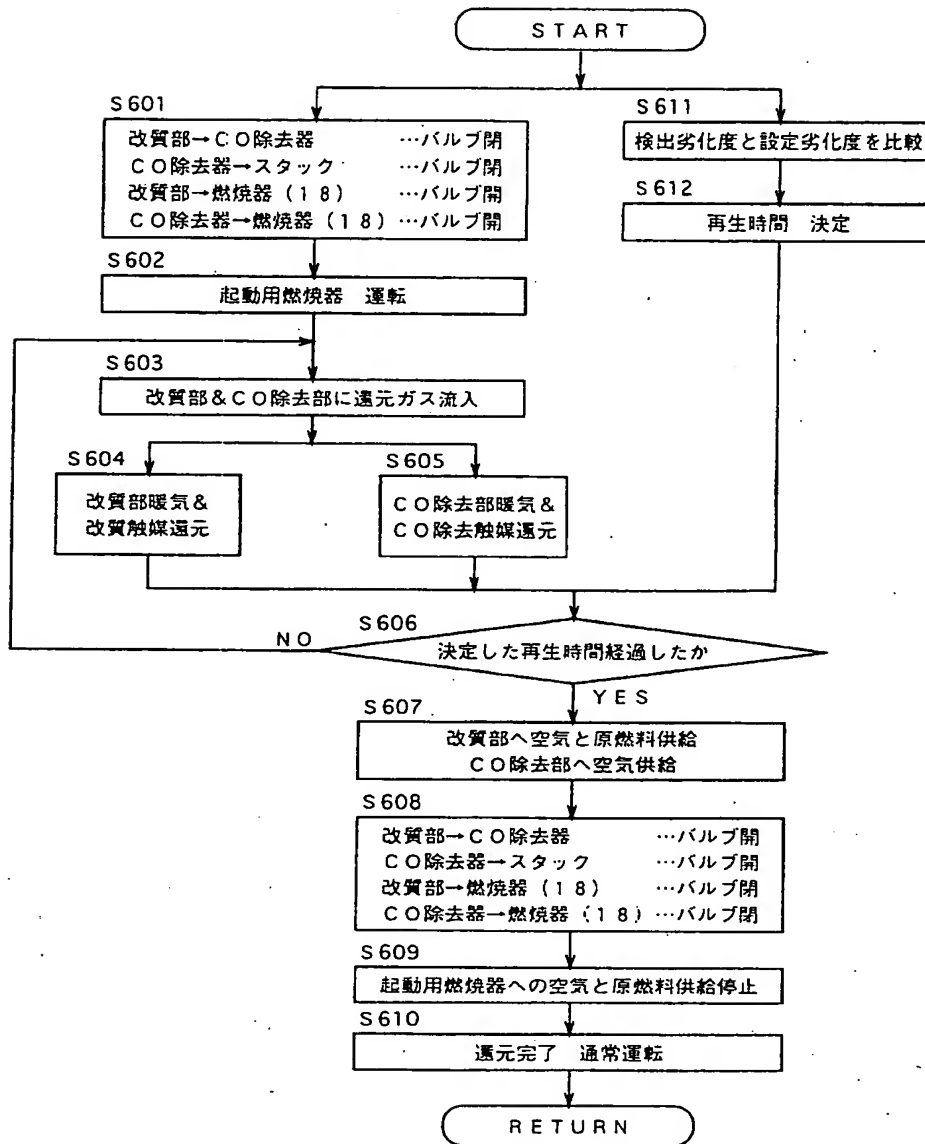
【図4】



【図5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 8/04

識別記号

FI

H01M 8/04

ターコード(参考)

Z

X

F ターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EA07 EB03  
EB27 EB31 EB32 EB43  
4G140 EA02 EA03 EA06 EA07 EB03  
EB27 EB31 EB32 EB43  
5H027 AA02 BA01 BA17 MM12